

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04057046  
PUBLICATION DATE : 24-02-92

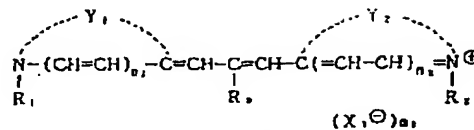
APPLICATION DATE : 27-06-90  
APPLICATION NUMBER : 02168933

APPLICANT : KONICA CORP;

INVENTOR : NISHIO SHOJI;

INT.CL. : G03C 1/18 G03C 1/005

TITLE : SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC  
SENSITIVE MATERIAL



〔式中、Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>は、各々ベンゾチアゾール環、ベンゾセレンアゾール環、ナフトチアゾール環、ナフトセレンアゾール環、またはキノリン環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。〕

ABSTRACT : PURPOSE: To ensure high sensitivity and low fog and to improve the developability of a latent image and shelf stability by incorporating silver halide particles of a specified average particle size into a silver halide emulsion layer and specifying the pH of a film surface on one side of a base on which the silver halide emulsion layer is present.

CONSTITUTION: This sensitive material contains at least one kind of compd. represented by the formula (where each of R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> is lower alkyl or sulfoalkyl, R<sub>3</sub> is methyl, X<sub>1</sub> is an anion, each of Y<sub>1</sub> and Y<sub>2</sub> is a group of nonmetallic atoms required to form a benzothiazole ring, a benzoselenazole ring, a naphthothiazole ring, a naphthoselenazole ring or a quinoline ring, each of n<sub>1</sub> and n<sub>2</sub> is 1 or 2, m<sub>1</sub> is 1 or 0, and in the case of inner salt, m<sub>1</sub> is 0). This sensitive material has at least one silver halide emulsion layer on the base and the emulsion layer contains silver halide particles of ≥0.33μm average particle size. Silver chlorobromide or silver chloriodobromide having ≥60mol% silver chloride content is preferably used as the silver halide in the silver halide emulsion.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑪ 公開特許公報(A) 平4-57046

⑫ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月24日

G 03 C 1/18  
1/0057915-2H  
7915-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 13 頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑮ 特 願 平2-168933

⑯ 出 願 平2(1990)6月27日

⑰ 発 明 者 平 林 和 彦 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 吉 田 和 弘 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 西 尾 昌 二 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目28番2号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 市之瀬 富夫

## 明 細 書

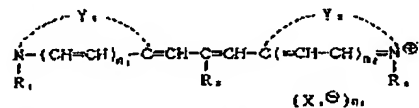
## 1. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

## 2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層が平均粒径 0.33 $\mu$ m以上のハロゲン化銀粒子を含有し、該支持体に対してハロゲン化銀乳剤層を有する側の表面 pHが4.0以上1.0以下であり、かつ下記一般式〔1〕で表わされる化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式〔1〕



〔式中、Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>は、各々ベンゾチアゾール環、ベンゾセリナゾール環、ナフトチアゾール環、ナフトセリナゾール環、またはキノリン環を形成

するのに必要な非金属原子群を表し、これらの換索環は亜数アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていても良い。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ低級アルキル基、スルホ基を有するアルキル基またはカルボキシル基を有するアルキル基を表す。R<sub>3</sub>は、メチル基、エチル基、プロピル基を表す。X<sub>1</sub>はアニオンを表す。n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>は、1または2を表す。m<sub>1</sub>は、1または0を表し、分子内塩の時はm<sub>1</sub>=0を表す。]

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関し、詳しくは高感度、低カブリであり露光速度及び保存性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

〔従来の技術〕

最近の傾向として新聞ファクシミリプロッター用写真感光材料について高感度化が要求されるようになった。しかし、高感度化を満たすと、それ

特開平 4-57046(2)


に於いて感度安定性及び保存性が劣化するという傾向があり、新たな問題となっていた。

【発明が解決すべき課題】

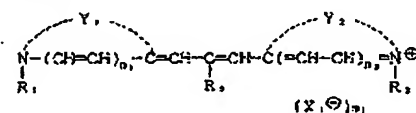
本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、本発明の目的は、高感度、高カブリであり、潜像進行性及び保存性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層が平均粒径  $0.35\mu\text{m}$  以上のハロゲン化銀粒子を含有し、該支持体に対してハロゲン化銀乳剤層を有する側の膜面 pH が 4.0 以上 7.0 以下であり、かつ下記一般式〔I〕で表わされる化合物を少なくとも 1 種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料によって達成される。

以下、 以下、

一般式〔I〕



〔式中、Y<sub>1</sub> 及び Y<sub>2</sub> は、各々ベンゾチアゾール環、ベンゾセレンアゾール環、ナフトチアゾール環、ナフトセレンアゾール環、またはキノリン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、これらの複素環は低級アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヒドロキシシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていても良い。〕

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は、それぞれ低級アルキル基、スルホ基を有するアルキル基またはカルボキシシル基を有するアルキル基を表す。R<sub>3</sub> は、メチル基、エチル基、プロピル基を表す。X<sup>-</sup> はアニオンを表す。n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub> は、1 または 2 を表す。m は、1 または 0 を表し、分子内塩の場合は m = 0 を表す。〕

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、支持体

3

に対してハロゲン化銀乳剤層を有する側の膜面 pH が 4.0 以上 7.0 以下であることが必要であり、好ましくは 5.0 以上 7.0 以下、更に好ましくは 6.0 以上 7.0 以下である。膜面 pH の調整は乳剤層用塗布液又は保護膜層用塗布液で行なわれることが好ましい。また膜面 pH の調整はいつ行なわれてもよいが、塗布液塗布面の薄液状態で行なわれることが好ましい。pH 調整剤としては、例えば炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、クエン酸、酢酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。膜面 pH の値は、23℃、48% R.H. の密閉された部屋で、pH メーター HM-20B (東亜電設工業製) と pH 電極 GS-5013F (東亜電設工業製) を用いて測定した値である。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、前記一般式〔I〕で表わされる化合物を少なくとも 1 種含有する。

本発明に用いられる一般式〔I〕で表わされる化合物について以下に説明する。

前記一般式〔I〕中、Y<sub>1</sub> 及び Y<sub>2</sub> は各々ベンゾ

4

チアゾール環、ベンゾセレンアゾール環、ナフトチアゾール環、ナフトセレンアゾール環またはキノリン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、これらの複素環は低級アルキル基 (例えばメチル基、エチル基等)、アルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基等)、ヒドロキシシル基、アリール基 (例えばフェニル基)、アルコキシカルボニル基 (例えばメトキシカルボニル基)、ハロゲン原子 (例えば塩素原子、臭素原子等) 等で置換されていてもよい。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は、低級アルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)、スルホ基を有するアルキル基 (例えば β-スルホエチル基、γ-スルホプロピル基、γ-スルホブチル基、δ-スルホブチル基、スルホアルコキシアルキル基 (例えばスルホエトキシエチル基、スルホプロポキシエチル基) など)、カルボキシシル基を有するアルキル基 (例えば γ-カルボキシブチル基、γ-カルボキシプロピル基、δ-カルボキシブチル基等) を表す。R<sub>3</sub> は、メチル基、エチル基、ブ

5

-422-

6

## 特開平 4-57046(3)

ロビル基を表す。X、は、シアニン色素に通常用いられるアニオン（例えばハロゲンイオン、ペンゼンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等）を表す。m、は、1 または 0 を表し、分子内塩の場合は m、= 0 を表す。

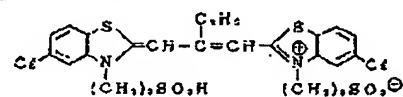
次に本発明の構成について、更に具体的に説明する。

まず、本発明で用いる上記一般式 [I] で表される化合物の具体的な例を示す。但し本発明で用いる化合物はこれらに限定されるものではない。

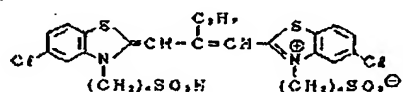
以下

上記一般式 [I] で表される化合物の例示

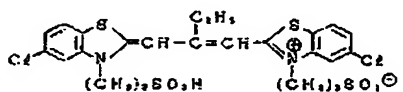
I-1



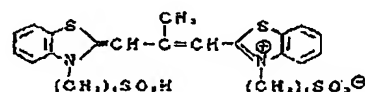
I-2



I-3

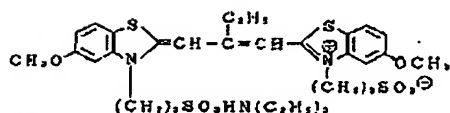


I-4

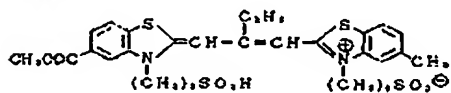


7

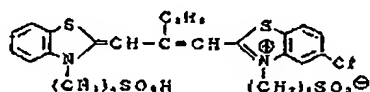
I-5



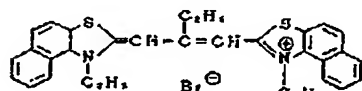
I-6



I-7



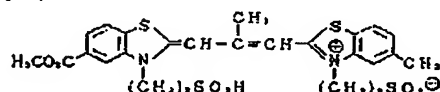
I-8



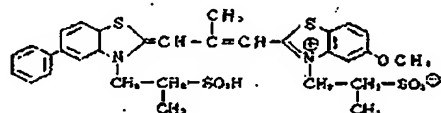
9

8

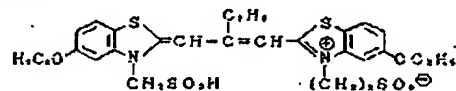
I-9



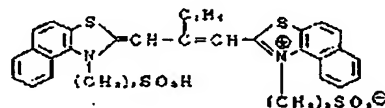
I-10



I-11



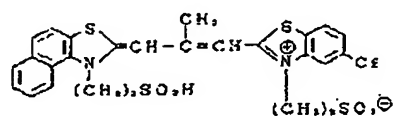
I-12



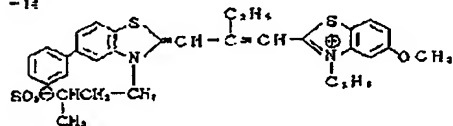
10

## 特開平 4-57046(4)

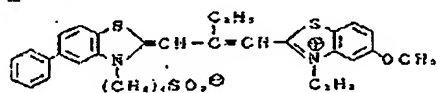
I-13



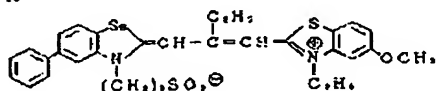
I-14



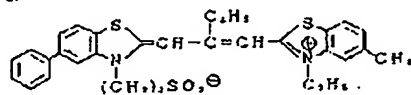
I-15



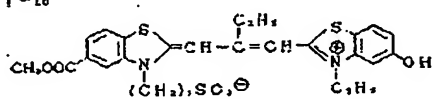
I-18



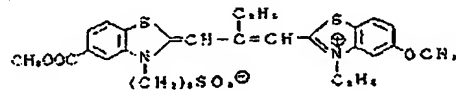
I-17



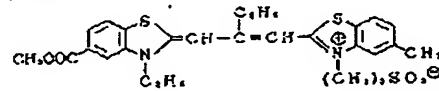
I-18



I-19

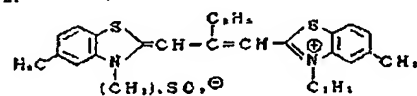


I-20

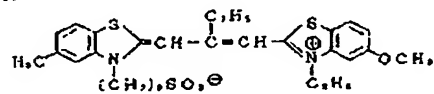


11

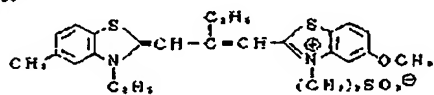
I-21



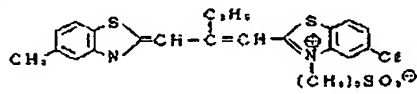
I-22



I-23

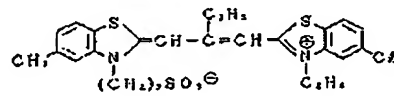


I-24

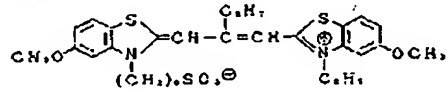


12

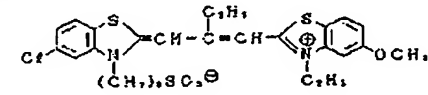
I-25



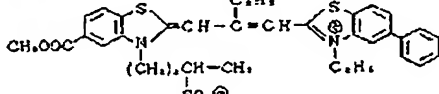
I-26



I-27



I-28

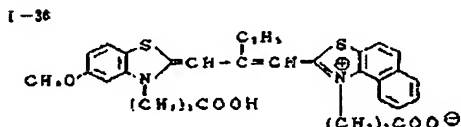
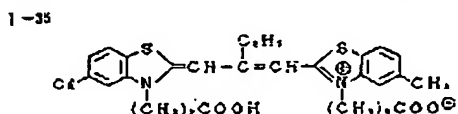
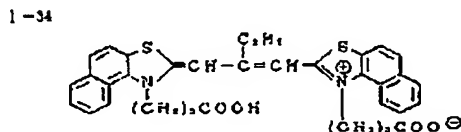
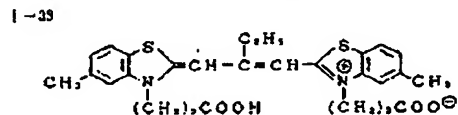
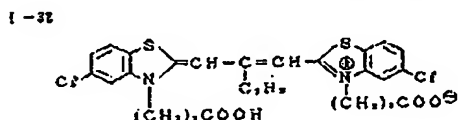
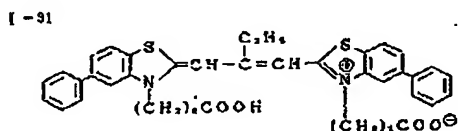
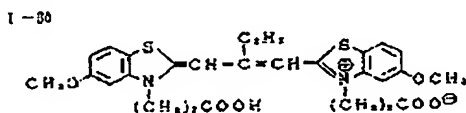
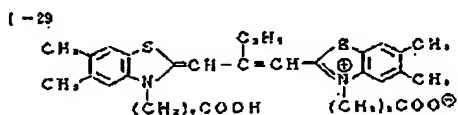


13

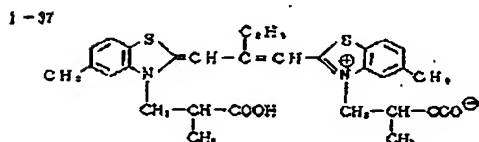
-424-

14

## 特開平 4-57046(5)



15



前記一般式〔I〕で表わされる化合物は好ましくはハロゲン化銀 1 モル当り 1 mg~2 g、更に好ましくは 5 mg~1 g の範囲でハロゲン化銀写真乳剤中に含有される。

前記一般式〔I〕で表わされる化合物は直接乳剤中へ分散することができる。また、これらはまず適当な溶媒、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などの中に溶解され、溶液の形で乳剤へ添加することもできる。

前記一般式〔I〕で表わされる化合物は単独で用いてもよく、2 種類以上併用してもよい。また、上記以外の増感色素と組合せて用いることもできる。増感色素を併用する場合、綠黄で上記含有量

17

16

になることが好ましい。

なお、前記一般式〔I〕で表わされる化合物は米国特許 2,503,776 号、英国特許 743,112 号、仏国特許 2,065,862 号、特公昭 46-1245 号を参照して容易に合成することができる。

本発明の感光材料は少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有し、該乳剤層は平均粒径 0.33 μm 以上のハロゲン化銀粒子を含有する。

本発明の感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として塩化銀含有率 50 モル % 以上の塩化銀又は塩化銀と臭化銀が用いられることが好ましく、より好ましくは塩化銀含有率 60 モル % 以上のものである。ハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法及びアンモニア法のいずれで得られたものでもよく、粒径は 0.33 μm 以上 0.50 μm 以下が好ましく、より好ましくは 0.37 μm 以上 0.45 μm 以下である。

上記乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程で水溶性ロジウム塩及び水溶性イリジウム塩を添加し、粒子内部に及び／又は粒

18

## 特開平 4-57046(6)

子表面に包含させる。添加量としてはハロゲン化銀1モル当たり $10^{-3}$ ~ $10^{-2}$ モルが好ましい。

ハロゲン化銀粒子は、粒子内において均一なハロゲン化銀組成分布を有するものでも、粒子の内部と表面層とでハロゲン化銀組成が異なるコア/シェル粒子であってもよく、濃度が主として表面に形成されるような粒子であっても、また主として粒子内部に形成されるような粒子でもよい。

本発明に係るハロゲン化銀粒子の形状は任意のものを用いることができる。好ましい1つの例は、1100)面を結晶表面として有する立方体である。又、米特許第4,183,756号、同4,225,666号、特開昭55-26529号、特公昭55-42737号等の明細書や、ザ・ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サイエンス(J. Photogr. Sci.), 21, 38 (1973)等の文献に記載された方法により、8面体、14面体、12面体等の形状を有する粒子をつくり、これを用いることもできる。更に、双晶面を有する粒子を用いてもよい。

本発明に係るハロゲン化銀粒子は、単一の形状

からなる粒子を用いてもよいし、種々の形状の粒子が混合されたものでもよい。

又、いかなる粒子サイズ分布を持つものを用いてもよく、粒子サイズ分布の広い乳剤(多分散乳剤と称する)を用いてもよいし、粒子サイズ分布の狭い乳剤(単分散乳剤と称する。)を単独又は数種調合してもよい。又、多分散乳剤と単分散乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

本発明においては単分散乳剤が好ましい。単分散乳剤中の単分散のハロゲン化銀粒子としては、平均粒径 $r$ を中心とした20%の粒径範囲内に含まれるハロゲン化銀質量が、全ハロゲン化銀粒子質量の60%以上であるものが好ましく、特に好ましくは70%以上、更に好ましくは80%以上である。

ここに平均粒径 $r$ は、粒径 $ri$ を有する粒子の頻度 $ni$ と $ri^3$ との積 $ni \times ri^3$ が最大となるときの粒径 $ri$ と定義する。

(有効数字3桁、最小桁数字は四捨五入する。)

19

ここで言う粒径とは、球状のハロゲン化銀粒子の場合、その直径、又球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円盤に換算した時の直径である。

粒径は例えば該粒子を電子顕微鏡で1万倍から5万倍に拡大して撮影し、そのプリント上の粒子直径又は投影時の面積を実測することによって得ることができる。(測定粒子個数は通常別に100個以上ある事とする。)

本発明の特に好ましい高感度の単分散乳剤は

$$\frac{\text{粒徑標準偏差}}{\text{平均粒徑}} \times 100 = \text{単分散度}$$

によって算出した単分散度が20以下のものであり、更に好ましくは15以下のものである。

ここに平均粒径及び粒徑標準偏差は前記定義の $ri$ から求めるものとする。単分散乳剤は特開昭54-48521号、同58-49938号及び同59-122935号公報等を参考にして得ることができる。

感光性ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わずに、いわゆる未成熟(Primitive)乳剤のまま

20

用いることもできるが、通常は化学増感される。化学増感のためには、前記Gieseler又は、Zelikmanらの著書、或いはH. Friessner編著・グルンドラーゲン・デル・フォトグラフィシェン・プロセス・ミト・ウルベルハロゲンニザン(Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden, Akademische Verlagsgesellschaft, 1968)に記載の方法を用いることができる。

即ち、銀イオンと反応し得る物質を含む化合物や粘性ゼラチンを用いる膜負増感法、還元性物質を用いる還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いることができる。増感増感剤としては、チオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類、その他の化合物を用いることができ、それらの具体例は、米特許第1,574,944号、同2,410,689号、同2,273,047号、同2,728,663号、同2,656,955号に記載されている。還元増感剤としては、第一アミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジスルフィン酸、シラン化合物等を用いることができ、それらの具体例は本国特許第2,487,859

21

—426—

22

## 特開平 4-57046(7)

号、同2,419,974号、同2,513,698号、同2,983,609号、同2,883,610号、同2,694,627号に記載されている。食食腐敗防止のためには金銀塩のほか、白金、イリジウム、パラジウム等の周期律表第族の食腐の防止を用いることができ、その具体例は米国特許2,399,053号、同2,448,004号、米国特許618,061号等に記載されている。

又、化学増感時のpH、pAg、温度等の条件は特に制限はないが、pH値としては4~9、特に5~8が好ましく、pAg値としては5~11、特に7~9に保つのが好ましい。又温度としては、40~96℃、特に45~75℃が好ましい。

本発明で用いる写真乳剤は、前述した感光増感金・銀食腐の池、還元性物質を用いる還元増感法：食腐化合物を用いる食腐増感法などを併用することができる。

感光増感剤としては、前記乳剤を単独で用いてもよく、二種以上の乳剤を混合してもよい。

本発明の実施に際しては、上記のような化学増感の終了後に、例えば、4-ヒドロキシ-6-メ

チル-1, 3, 8a, 7-テトラザインデン、5-メルカプト-1-フェニルテトラゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等を含め、種々の安定剤も使用できる。更に必要であればチオエーテル等のハロゲン化炭素溶剤、又はメルカプト含有化合物や増感色素のような晶群コントロール剤を用いてもよい。

前記乳剤は、ハロゲン化銀結子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去してもよいし、あるいは含有させたままでもよい。該塩類を除去する場合には、リサーチ・ディスクロージャー17843号記載の方法に基づいて行うことができる。

上記の写真乳剤には、ハロゲン化銀写真感光材料の製造工程、保存中改いは処理中の感度低下やカブリの発生を防ぐために種々の化合物を添加することができる。即ち、アゾール類例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロインダゾール類、トリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ベンゾイミダゾール類（特にニトロ-又はハロゲン置換体）、ヘテロロメルカプト化合物類例えばメルカプトチ

23

アゾール類、メルカプトベンゾイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）、メルカプトピリジン類、カルボキシル基やスルホン基等の水溶性基を有する上記のヘテロ環、メルカプト化合物類、チオケト化合物例えばオキサゾリンチオン、アザインデン類例えばテトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 8a, 7）テトラアザインデン類）、ベンゼンチオスルホン酸類、ベンゼンスルフィン酸類のような安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

使用できる化合物の一例は、R.Nees著、ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス（The Theory of the Photographic Process、第3版、1956年）に原文献を挙げて記載されている。

これらの更に詳しい具体例及びその他の使用方法については、例えば米国特許3,951,474号、同3,982,947号、同4,021,748号又は特公昭52-38660号の記載を参考にする。

25

24

又、本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、写真増感中に米国特許3,411,911号、同3,411,912号、特公昭45-5331号等に記載のアルキルアクリレート系ラテックスを含むことができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に下記各増感剤を含んでもよい。増感剤又は可溶性として例えば米国特許2,860,404号、特公昭42-4933号、西独国出願公報1,904,004号、特開昭42-68715号、ベルギー国特許762,833号、米国特許3,767,410号、ベルギー国特許588,143号の各明細書に記載されている物質、例えばステレン-マレイン酸ゾーダ共重合体、デキストランサルフェート等、阻染剤としては、アルデヒド系、エポキシ系、エチレンイミン系、活性ハロゲン系、ビニルスルホン系、イソシアネート系、スルホン酸エステル系、カルボリイミド系、ムフクロル酸系、アシロイル系等の各種阻染剤、紫外線吸収剤としては、例えば米国特許3,253,921号、英国特許1,309,348号の各明細書に記載されている化合物、特に2-(2'-ヒドロキシ-5-9級チルフェニル)ベンゾ

26

-427-



## 特開平 4-57046(8)

トリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-3級ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-3級ブチル-8'-ブチルフェニル)-6-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-8級ブチルフェニル)-6-クロルベンゾトリアゾール等を取り替えることができる。更に、塗布剤、乳化剤、顔料液等に対する浸透性の改良剤、増粘剤或いは感光材料の種々の物理的性質をコントロールするために用いられる界面活性剤としては英国特許548,532号、同1,210,383号、米国特許1,026,202号、同3,914,293号、特公昭44-26580号、同43-17922号、同43-17926号、同43-3165号、同48-20195号、仏国特許202,588号、ベルギー特許172,459号、特開昭48-101118号に記載されているアニオン性、カチオン性、非イオン性或いは両性の化合物を使用することができるが、これらのうち特にスルホン基を有するアニオン界面活性剤、例えばコハク酸エステルスルホン化物、アルキルベンゼンスルホン化物等が好ましい。又、

増粘防止剤としては特公昭46-24154号、特開昭46-09979号、米国特許2,882,157号、同2,972,535号、特開昭48-20705号、同48-43130号、同48-99391号、特公昭48-24158号、同46-33311号、同46-43909号、特開昭47-33627号の各公報に記載されている化合物がある。

本発明に係る製造方法において、塗布液のpHは5.3~7.5の範囲であることが好ましい。多層塗布の場合は、それぞれの層の塗布液を塗布液の比率で混合した塗布液のpHが上記5.3~7.5の範囲であることが好ましい。pHが5.3より小さいと塗膜の進行がおそくて好ましくなく、pHが7.5より大きいと写真性等に悪影響を及ぼすので好ましくない。

本発明の感光材料において増成層にはマット化剤、例えばスイス特許330,138号に記載のシリカ、仏国特許1,296,995号に記載のガラス粉、英国特許1,173,181号に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛などの硫酸塩などの微細粒子；米国特許2,322,037号に記載の炭粉、ベルギー特

## 27

許635,451号或いは英国特許981,198号に記載された顔料誘導体、特公昭44-3643号に記載のポリビニルアルコール、スイス特許330,158号に記載されたポリスチレン或いはポリメチルメタクリレート、米国特許3,079,357号に記載のポリアクリロニトリル、米国特許3,022,189号に記載のポリカーボネートのような有機物粒子を含むことができる。

本発明の感光材料において増成層にはスベリ剤、例えば米国特許2,588,756号、同3,131,060号に記載の高表面防滴の高級アルコールエステル、米国特許3,395,979号に記載のカゼイン、英国特許1,268,732号に記載の高表面防滴カルシウム塩、英国特許1,313,384号、米国特許3,047,522号、同3,489,587号に記載のシリコン化合物などを含んでもよい。該塗布剤の分散物などもこの目的に用いることができる。

本発明の感光材料には、更に目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。これらの添加剤は、より詳しくは、リサーチディスクロージャー

## 28

第176巻 J ton17643 (1978年12月) 及び同187巻 J ton18716 (1979年11月) に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめて示した。

添加剤問題	RD17643	RD18716
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄
2. 感度上昇剤		同上
3. 分光増感剤 減色増感剤	23~24頁	648頁右欄~ 649頁右欄
4. 増白剤	24頁	
5. かぶり防止剤 及び安定剤	24~25頁	649頁右欄
6. 光増感剤、フィルター 染料、紫外線吸収剤	25~26頁	649頁右欄~ 650頁左欄
7. スタイン防止剤	25頁右欄	650頁左~右欄
8. 色差調整安定剤	26頁	
9. 硬膜剤	26頁	651頁左欄
10. バインダー	26頁	同上
11. 可塑剤・潤滑剤	27頁	650頁右欄
12. 塗布助剤・表面活性剤	26~27頁	同上
13. スケッチ防止剤	27頁	同上

## 29

## 30

## 特開平 4-57046(9)

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料の写真処理は、特に制限なく、各種の方法が使用できる。処理温度は、室温18℃から50℃の間に選ばれるが、18℃より低い温度または50℃より高い温度としてもよい。

本発明に使用する黑白現像液に用いる現像主剤には良好な性能を得やすい点で、ジヒドロキシベンゼン類（例えばハイドロキノン）、3-ピラゾリドン類（例えば1-フェニル-3-ピラゾリドン）、アミノフェノール類（例えばN-メチル-p-アミノフェノール）等を単独もしくは組み合わせて用いる事ができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料の写真処理には、ハロゲン化銀溶剤としてイミダゾール類を含む現像液にて処理することもできる。またハロゲン化銀溶剤とイミダゾールもしくはトリアゾール等の添加剤を含む現像液にて処理することも出来る。現像液には一般にこの他種々の緩衝剤、アルカリ剤、pH緩衝剤、カブリ防止剤等を含み、さらに必要に応じて溶解助剤、色調剤、現像促進

剤、界面活性剤、消泡剤、硬水軟化剤、硬膜剤、粘性付与剤等を含んでいても良い。

またいわゆる「リス型」の現像処理を行うことが出来る。現像処理の特長な形式として、現像主剤を感光材料中、例えば乳剤層中に含ませ、感光材料をアルカリ水溶液で処理して現像を行わせる方法をもちいても良い。現像主剤のうち親水性のものはリサーチ・ディスクローヴァー169号他に記載の方法で乳剤層中に含ませることが出来る。このような現像処理は、チオシアン酸塩による銀塩安定化処理と組み合わせても良い。

定着液としては、一般に用いられる組成のものを用いる事が出来る。定着液には、硬膜剤として水溶性アルミニウム塩を含んでいても良い。

本発明で用いられる写真乳剤に対する露光は、化学増感の状態、使用目的等によって異なるが、タンダステン、蛍光灯、アーク灯、水銀灯、キセノン太陽光、キセノンフラッシュ、陰極線管フライングスポット、レーザー光、電子線、X線、X線撮影時の顕像スクリーン等の多量の光線を選択

31

用いる事が出来る。

露光時間は、1/1000~100秒の通常の露光の他、キセノンフラッシュ、陰極線管、レーザー光では、 $1/10^{-1}$ ~ $1/10^{-9}$ 秒の短時間露光が適用できる。

## 【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

## 実施例 1

## &lt;乳剤層用塗布液の調整&gt;

## (乳剤Aの調整)

## 溶液-1

水	3.4g
塩化ナトリウム	7g
化合物(a)	0.5g
ゼラチン	37g
溶液-2	
水	0.25g
化合物(a)	0.04g
塩化ナトリウム	31g

32

臭化カリウム	2.7g
ゼラチン	0.8g
溶液-3	
水	1.3g
化合物(a)	0.3g
塩化ナトリウム	127g
臭化カリウム	156g
ヘキサクロロイリジウム酸カリウム塩	
0.01%水溶液	3.5ml
ヘキサブロモロジウム酸カリウム塩の	
0.001%水溶液	6ml

## 溶液-4

水	0.25g
硝酸銀	10g
硝酸	0.4cc
溶液-5	
水	1.3g
硝酸銀	590g
硝酸	25cc

33

—425—

34

## 特開平 4-57046(10)

注) 化合物 (a)



$$n + 1 = 5.7$$

40℃に保温された溶液-1中にpH3.0、pAg8.0に保ちながら、溶液-2と溶液-4を同時に10分間で添加し、次に溶液-3と溶液-5を同時に間断的に50分間にわたって加え、添加終了後炭酸ナトリウム水溶液でpH5.3に調整し、20%硫酸マグネシウム水溶液670ml及びホリナフタレンスルホン酸の5%水溶液0.5gを加え、それを40℃にてフロキュレート化し、デカンテーションを行ない水洗して過剰の水溶液の塩を除去する。次に、7gの水を加えて分散させ、再び20%の硫酸マグネシウム水溶液330mlを加えて同様に過剰の塩を除去する。更に、7gの水を加えて分散させ、20%硫酸マグネシウム水溶液230mlを加えて過剰の水溶液の塩を除去する。それに750mlの水と50gのゼラチンを加えて、65℃で30分間分散させる。これによって炭化銀含有率3800g%、塩化銀含有率6200g%、平均粒径0.28μm、単分散度

9の塩炭化銀粒子が得られた。

(乳剤Bの調製)

乳剤Aの調製において、溶液-2及び溶液-4の混合時間を10分間から30分間にかえた以外は、乳剤Aの調製と同様にして乳剤Bの調製を行なった。これによって平均粒径0.33μmの粒子が得られた。

(乳剤Cの調製)

乳剤Aの調製において、溶液-2及び溶液-4の混合時間を30分間にかえた以外は乳剤Aの調製と同様にして乳剤Cの調製を行なった。これによって平均粒径0.41μmの粒子が得られた。

次に各々の乳剤A、B、Cを60℃に昇温し、1%クエン酸溶液40ml、5%臭化ナトリウム溶液16mlを加え、更に、塩化金酸0.1%水溶液を38ml、チオ硫酸ナトリウム0.1%溶液30mlを加えて化学熱成し、最高感度にした。これに1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールの0.5%溶液25mlと4-ヒドロキシ-5-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンの1%溶液900mlに

35

ゼラチン82gを溶解したものを添加し、更に10%臭化ナトリウム溶液40mlを加え、10等分した。その後30℃に温度を下げ、表-1に示すように、一般式[1]、化合物B、C、Dを添加した。この時、各々に同時に化合物Eも添加した。

各々、10等分した乳剤にメルカプトサポニン20%溶液6ml、ハイドロキノン20%溶液10ml、フェニドン2%溶液2.5ml、高分子ポリマーラテックス4g、増粘剤としてステレン-マレイン酸共重合体の4%溶液18ml、硬膜剤として4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロトリアジンナトリウム2.5%溶液12mlを加えた。pH調整剤として0.5N水酸化ナトリウム溶液あるいは5%クエン酸溶液を表-1に示すようなpHになるように添加した。

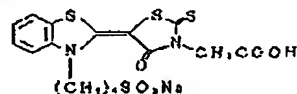
以下



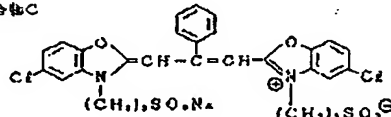
37

36

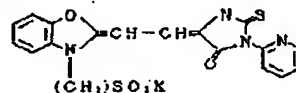
化合物B



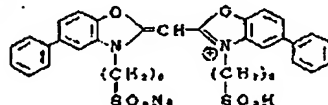
化合物C



化合物D



化合物E



38

-430-

## 特開平 4-57046(11)

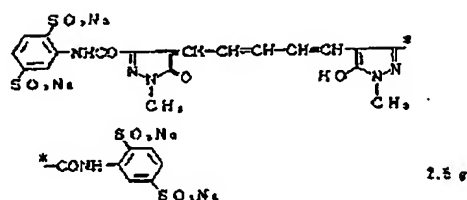
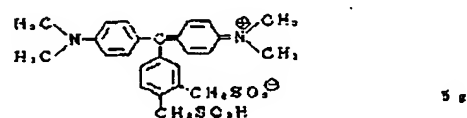
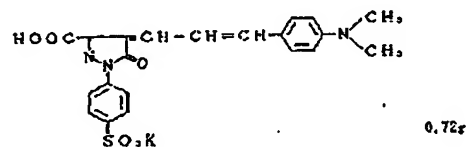
## (乳剤保膜層用塗布液の調製)

ゼラチン80gを900mlの水に溶解し、平均粒径3.5 $\mu$ mの不定型シリカ15gと界面活性剤としてビスー(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸エステル1%溶液90mlを加え、硬膜剤として3.7%ホルマリン水溶液を50ml添加した。pH調整剤として0.5N水酸化ナトリウム溶液あるいは5%クエン酸溶液を添-1に示すようなpHになるように添加した。

## (バックインク層用塗布液の調製)

ゼラチン70gを水1.3 $\ell$ に溶解したところに、下記化合物を添加した。

以下



33

メルク社製サポニン23%溶液21ml、7%クエン酸溶液7ml、増粘剤としてスチレン-マレイン酸共重合体の4%溶液50mlと硬膜剤としてグリオキザール4%溶液7mlを加えた。

## (バックインク保膜層用塗布液の調製)

ゼラチン60gを1.6 $\ell$ の水に溶解し、平均粒径4 $\mu$ mのポリメチルメタクリレート2g、ビスー(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸エステル1%溶液50ml、塩化ナトリウム10%溶液50mlと硬膜剤としてグリオキザール4%水溶液7mlを添加した。

## (感光材料試料の作成)

下引加工済みのポリエチレンテレフタレート支持体上にバックインク層のゼラチン量2.3g/m<sup>2</sup>、バックインク保膜層のゼラチン量1.0g/m<sup>2</sup>となるようにバックインク層用塗布液及びバックインク保膜層用塗布液を塗布した。

次いで支持体に対してバックインク層と反対側の面上に、A量4.42g/m<sup>2</sup>、保膜層ゼラチンが0.8g/m<sup>2</sup>になるように乳剤層用塗布液及び乳剤層

41

-431-

40

保膜層用塗布液を塗布して感光材料試料を作成した。

得られた試料は以下に示す処理条件に従って処理された。用いられた現像液と定着液の組成を以下に示す。自露現像機は、コニカ社製GR-26SRを使用した。

## 処理条件

現像時間	38℃	12秒
定着時間	30℃	12秒
水洗時間	常温	10秒
乾燥時間	60℃	10秒

## 現像液処方

純水(イオン交換水)	800ml
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	2g
ジエチレングリコール	25g
亜硫酸ナトリウム(55%水溶液)	60ml
炭酸カリウム	15g
ハイドロキノン	20g
5-メチルベンゾトリアゾール	300ml

42

## 特開平 4-57046(12)

1-フェニル-3-メルカプトテトラゾール	80mg
水酸化カリウム	10.5g
炭化カリウム	3.5g
1-フェニル-4,4-ジメチル- 8-ピラゾリドン	300mg
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2-\text{N} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5 \end{array}$	25mg

炭酸液の使用時に、純水を加えて1gに仕上げて用いた。pHは10.8であった。

## 定製液組成

(組成A)

チオ硫酸アンモニウム (12.5% W/V水溶液)	240mg
亜硫酸ナトリウム	17g
酢酸ナトリウム・8水塩	6.5g
硝酸	6g
クエン酸ナトリウム・2水塩	2g
酢酸 (10% W/V水溶液)	13.6mg

(組成B)

純水 (イオン交換水)	17mg
硫酸 (50% W/Vの水溶液)	4.7g
硫酸アルミニウム	
(A 2.0, 換算含量が8.1% W/Vの水溶液)	26.5g

定製液の使用時に水500mg中に上記組成A、組成Bの順に溶かし、1gに仕上げて用いた。この定製液のpHは約4.6であった。

(試料の評価)

(評価方法)

試料の露光には、松下電器株式のファクシミリ機 (PT-503) を用いた。露光進行性の評価は、山下雄輔社製高感度露光計を用い、10<sup>-4</sup> secの露光で660nmの干渉フィルターを使用し、露光後30°で露光したものと5°で露光したものの露度を求めてその感度差で表わした。

保存性は、各試料を55℃の恒温槽に3日放置したものと15℃で3日放置したものの感度差をΔlogEで表した。カブリは大日本スクリーン社

43

露度D T-101 Vットメーターで測定した。但し露度は試料No.7をPT-503で露光した時の値を100としその相対値で示した。

以下余



44

45

—432—

特開平 4-57046(13)

表 - 1

試写時	乳 剂	粒 径	瞬間 pH	pH調整剤	一般式〔I〕あるいは 化合物A、B、C	添加量 mg	厚 度	感 度 進行性	保存性	カブリ	
1	A	0.29 $\mu$ m	3.5	乳剤用	I-12	80	80	0.39	0.08	0.07	比 較
2	A	0.29 $\mu$ m	5.5	乳剤用	I-12	50	81	0.30	0.08	0.07	比 較
3	A	0.29 $\mu$ m	5.5	乳剤用	A	80	65	0.27	0.08	0.07	比 較
4	A	0.26 $\mu$ m	5.5	乳剤用	B	80	63	0.25	0.08	0.07	比 較
5	A	0.28 $\mu$ m	8.0	乳剤用	I-12	80	85	0.26	0.13	0.07	比 較
6	B	0.33 $\mu$ m	3.5	乳剤用	I-12	80	85	0.41	0.03	0.07	比 較
7	B	0.33 $\mu$ m	1.0	乳剤用	I-12	80	180	0.12	0.03	0.03	本発明
8	B	0.33 $\mu$ m	5.5	乳剤用	I-12	90	110	0.10	0.03	0.03	本発明
9	B	0.33 $\mu$ m	5.5	乳剤用	A	80	87	0.23	0.05	0.07	比 較
10	B	0.33 $\mu$ m	5.5	乳剤用	C	80	87	0.21	0.03	0.05	比 較
11	B	0.33 $\mu$ m	5.5	乳剤用	I-12	60	120	0.09	0.02	0.02	本発明
12	B	0.33 $\mu$ m	5.5	乳剤用	I-5/I-12	40/40	120	0.08	0.02	0.02	本発明
13	B	0.33 $\mu$ m	5.5	保護層	I-12	80	121	0.08	0.02	0.02	本発明
14	B	0.33 $\mu$ m	5.5	乳剤用/保護層	I-12	80	123	0.02	0.03	0.02	本発明
15	B	0.33 $\mu$ m	5.5	乳剤用/保護層	I-3/I-12	40/40	119	0.10	0.03	0.02	本発明
16	B	0.33 $\mu$ m	7.0	乳剤用	I-12	80	120	0.10	0.02	0.03	本発明
17	B	0.33 $\mu$ m	8.0	乳剤用	I-12	80	96	0.19	0.15	0.10	比 較
18	C	0.41 $\mu$ m	3.5	乳剤用	I-12	80	93	0.43	0.10	0.09	比 較
19	C	0.41 $\mu$ m	4.0	乳剤用	I-12	80	118	0.12	0.03	0.03	本発明
20	C	0.41 $\mu$ m	5.5	乳剤用	I-12	80	131	0.10	0.03	0.03	本発明
21	C	0.41 $\mu$ m	5.5	乳剤用	B	80	91	0.21	0.05	0.08	比 較
22	C	0.41 $\mu$ m	5.5	乳剤用	C	80	88	0.20	0.03	0.08	比 較
23	C	0.41 $\mu$ m	5.5	乳剤用	I-12	80	133	0.07	0.02	0.03	本発明
24	C	0.41 $\mu$ m	8.5	乳剤用	I-5/I-12	40/40	135	0.07	0.02	0.03	本発明
25	C	0.41 $\mu$ m	5.5	保護層	I-12	80	129	0.08	0.02	0.03	本発明
26	C	0.41 $\mu$ m	5.5	乳剤用/保護層	I-12	80	128	0.07	0.02	0.02	本発明
27	C	0.41 $\mu$ m	5.5	乳剤用/保護層	I-3/I-12	40/40	130	0.07	0.02	0.02	本発明
28	C	0.41 $\mu$ m	7.0	乳剤用	I-12	80	129	0.07	0.02	0.04	本発明
29	C	0.41 $\mu$ m	8.0	乳剤用	I-12	80	99	0.15	0.10	0.11	比 較

46

表-1から明らかなように、本発明の材料は高感度かつ低カブリで露光進行性及び保存性が改良されており、また瞬間pHの調整は乳剤用、保護層、乳剤用と保護層のいずれで行っても良いことがわかった。

## 【発明の効果】

本発明により、高感度、低カブリであり、露光進行性及び保存性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することができた。

特許出願人 コニカ株式会社

代 理 人 弁 理 士 市 之 郎 富 夫

